

Caracterização Espectroscópica da Matéria Orgânica do Solo

Introdução

O termo Matéria Orgânica do Solo (MOS) é geralmente usado para representar os constituintes orgânicos do solo, incluindo resíduos de plantas e animais, seus produtos em vários estágios de decomposição química, física e microbiológica, e de organismos vivos.

A MOS é um grande reservatório de nutrientes vegetais e de carbono, afetando diretamente as características físicas, químicas e biológicas do solo. Assim, o estudo e a compreensão da dinâmica da MOS são fundamentais na sustentabilidade de diferentes sistemas agrícolas, no ciclo global de carbono, no fluxo de nutrientes (causando empobrecimento dos solos e contaminação dos cursos d'água), e na capacidade do solo em resistir a danos físicos, como exemplo erosão e compactação.

As substâncias húmicas (SH), por sua vez, são os principais componentes da MOS e também, em última instância, quem pode regular em um grande número de situações a sorção de um composto antropogênico no solo. As SH são constituídas por três frações operacionalmente definidas: ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina. São constituintes orgânicos onipresentes em solos, turfas, sedimentos e ecossistemas aquáticos. Na agricultura, as SH são fundamentais para uma boa qualidade do solo e no controle do equilíbrio de nutrientes. Um melhor entendimento das propriedades funcionais e estruturais das SH pode auxiliar significativamente na compreensão de mecanismos responsáveis pela complexação, redução, mobilização ou imobilização de metais pesados, pesticidas, e outros compostos químicos tóxicos, assim como compreender o ciclo de carbono no solo.

Assim, o principal objetivo do presente trabalho é fornecer informações sobre associações, composições e aspectos estruturais das SH de solos em áreas sob manejo convencional e sem cultivo. O estudo da composição dos componentes da MOS, das estruturas desses componentes, e a maneira que se associam entre si e com os colóides inorgânicos do solo é de fundamental importância para compreender o comportamento da MOS após a troca de manejo (de pastagem para plantio convencional) em um solo.

Materiais e Métodos

Foto: Arquivo



As amostras de solo estudadas são de áreas sob manejo convencional e não cultivada do Centro de Pesquisa de Teagasc, Oak Park, Condado de Carlow, Irlanda. A amostragem foi realizada na profundidade de 0-15 cm. A composição mineral do solo é 67% areia, 22% silt e 11% argila. A cultura cultivada (há mais de 30 anos) nessa área é o trigo (*Triticum aestivum*, L). A área não cultivada (pastagem) está localizada ao lado da área sob plantio convencional.

Extração das Substâncias

Húmicas (SH): a extração dos AH e AF foi realizado utilizando os

solventes aquosos pirofosfato de sódio e hidróxido de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (0.1 M) + NaOH (0.1 M)).

Ressonância Magnética Nuclear (RMN): Amostras de AH e AF foram caracterizados por RMN de ^{13}C utilizando-se um espectrômetro Bruker DSX-400, com frequência de 100 MHz, do

São Carlos, SP
Outubro, 2004

Autores

Julieta A. Ferreira
Química, Dra.

Marcelo Luiz Simões
Físico, MSc.
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970,
São Carlos, SP
marcelo@cnpdia.embrapa.br

Débora M. B. P. Milori
Físico, Dra.
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970,
São Carlos, SP
debora@cnpdia.embrapa.br

Ladislau Martin Neto
Físico, Dr.
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970,
São Carlos, SP
martin@cnpdia.embrapa.br

Michael H. B. Hayes
Chemistry, PHD
Department Chemical and
Environmental Sciences,
University of Limerick,
Limerick, Irlanda

Jingdong Mao
Chemistry, PHD
Klaus Schmidt-Rohr
Physic, PHD
Department of Chemistry,
Iowa State University, Ames, EUA

Departamento de Química, Universidade de Iowa, Estados Unidos. As principais informações obtidas foram grau de aromaticidade e alifaticidade, identificação de compostos como ligninas, taninas, carboidratos, biopolímeros alifáticos e grupos carboxílicos.

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE): As medidas do nível de radicais livres foram realizadas a temperatura ambiente e usando o método do padrão secundário com Rubi (Al_2O_3) com 0,5% de Cr^{+3} . Foi utilizado um espectrômetro Bruker, EMX operando em Banda X (9 GHz), do Laboratório de Calibração e Espectroscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Fluorescência: Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro da Perkin Elmer LS-50B do Laboratório de Calibração e Espectroscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária. O grau de humificação das amostras de SH foi obtido a partir da área total do espectro de fluorescência com excitação em 465 nm.

Resultados e Discussões

De forma geral, os resultados obtidos mostraram diferenças significativas na composição das SH extraídas dos solos das áreas sob manejo convencional e não cultivada. A partir dos dados de RPE, foi observado que o conteúdo de radicais livres variou de 0,6 a $1,6 \times 10^{17}$ spin.g⁻¹ para as amostras de AF, e de 1,1 a $2,1 \times 10^{17}$ spin.g⁻¹ para as amostras de AH. Além disso, foi observado também que a concentração de spin foi maior para as amostras de SH extraídas do solo cultivado do que para o solo não cultivado. Sabendo-se que quanto maior a concentração de spin de uma amostra, maior será o seu grau de humificação, foi confirmado que as SH extraídas do solo cultivado possuem maior grau de humificação. Esse resultado foi confirmado através da correlação entre os dados de RPE e fluorescência (área total do espectro de fluorescência com excitação em 465 nm) e está apresentado na Figura 1.

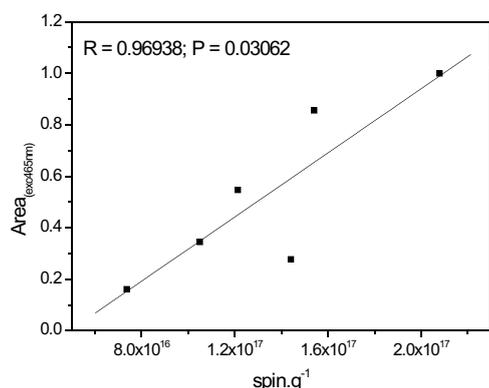


FIGURA 1: Correlação entre os resultados de RPE (concentração de radicais livres) e fluorescência (área total do espectro de fluorescência com excitação em 465 nm).

Já os resultados obtidos por RMN de ^{13}C ressaltaram as diferenças na composição entre as frações húmicas dos dois solos a partir da quantificação dos grupos funcionais das SH. A Tabela 1 apresenta os deslocamentos químicos característicos dos núcleos de ^{13}C pertencentes aos grupos químicos presentes nas amostras de SH.

TABELA 1: Deslocamentos químicos característicos dos núcleos de ^{13}C pertencentes aos grupos químicos presentes nas amostras de SH.

| Deslocamentos químicos (ppm) | | Grupos químicos |
|------------------------------|-----|------------------------------|
| 0 | 44 | CH_3, CH_2 |
| 44 | 62 | $CH_2, CH, C, CH_3O-, CH-NH$ |
| 62 | 90 | $CHOH, CH_2OH, CH_2-O-$ |
| 90 | 110 | $O-CH-O, CH$ |
| 110 | 142 | CH, C |
| 142 | 160 | $C-O-, C-OH$ |
| 162 | 185 | $COO, COOH$ |
| 185 - 220 | | $C=O, HC=O$ |

De forma geral, os AH isolados dos solos não cultivados apresentaram um maior sinal de ressonância na região dos carboidratos (60-90 ppm) e metoxila (56 ppm), e maior substituição de O-aromáticos (145-160 ppm) do que para os AH extraídos do solo cultivado. Essas observações corroboram com os dados de RPE e fluorescência que indicaram um maior grau de humificação para as SH extraídas do solo cultivado, evidenciando componentes derivados de plantas nas frações do solo não cultivado. A Figura 2 apresenta os espectros de RMN de ^{13}C das amostras de AH e AF extraídos dos solos cultivado e não cultivado.

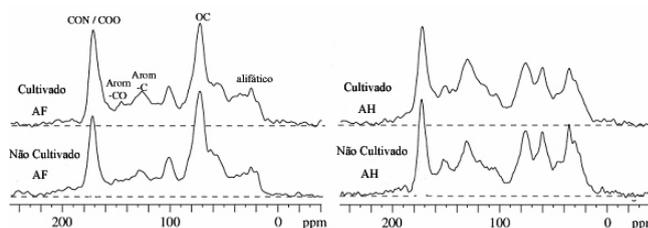


FIGURA 2: Espectros de RMN de ^{13}C das amostras de AH e AF extraídos dos solos cultivado e não cultivado.

A partir dos resultados obtidos, foi observado que somente 20 a 30 % da MOS é devido às frações de AF e AH. Os resultados de RMN mostraram que a composição da húmica é bastante diferente dos AH e AF. A Figura 3 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C da amostra de húmica extraída do solo cultivado. Portanto, em termos de seqüestro de carbono, a húmica deve ser considerada a fração mais significativa como reserva de carbono orgânico no solo.

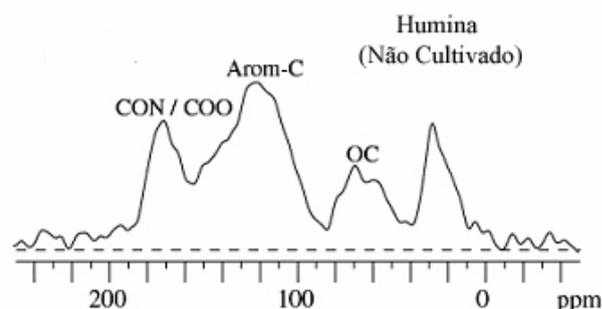


FIGURA 3: Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de húmica extraída do solo cultivado.

Referências Bibliográficas

AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MACCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment, and water - geochemistry, isolation and characterization**. New York: John Wiley & Sons, 1985.

HAYES, M.H.B.; GRAHAM, C.L. Procedures for the isolation and fractionation of humic substances. In: DAVIES, G.; GHABBOUR, E.A.(Eds.). **Humic Substances**. Versatile Components of Plants, Soils and Waters. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2000. p. 91-109.

MILORI, D. M. B. P.; BAYER, C.; BAGNATO, V. S.; MIELNICZUK, J.; MARTIN-NETO, L. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Sci.**, [S.l.], v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.

SINGER, L.S. Synthetic ruby as a secondary standard for the measurement of intensities in electron paramagnetic resonance. **Appl. Phys.** [S.l.], v.30, p. 1463-1464, 1959.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York: J. Wiley, 1994.

SUFFET, I. H., MACCARTHY, P. Eds. **Aquatic Humic Substances**: Influence of Fate and Treatment of Pollutants. Washington, DC: American Chemical Society, 1989. (Advances in Chemistry Series, 219)

VIOLANTE, A.; ARIENZO, M.; SANNINO, F.; COLOMBO, C.; PICCOLO, A.; GIANFREDA, L. Formation and characterization of HO-Al-humate-montmorillonite complexes. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.30, p. 461-468, 1999.

Circular Técnica, 24

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 3374 2477
Fax: 16 3372 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição

1a. impressão 2004: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Secretária Executiva: Valéria de Fátima Cardoso
Membros: Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Rubens Bernardes Filho
Revisão de texto: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Valentim Monzane